

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent.WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011231421 **Image available**
WPI Acc No: 1997-209324/199719
XRAM Acc No: C97-067406

Phosphoric acid ester cpds. - used as an agent giving non-flammability to polystyrene resin, etc

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9059287	A	19970304	JP 95227517	A	19950810	199719 B
JP 2732237	B2	19980325	JP 95227517	A	19950810	199817

Priority Applications (No Type Date): JP 95227517 A 19950810

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9059287	A		10	C07F-009/12	
JP 2732237	B2		10	C07F-009/12	Previous Publ. patent JP 9059287

Abstract (Basic): JP 9059287 A

A phosphoric acid cpd. (A) is of formula (I): R1 = 1-6C alkylene gp. opt. contg. ether linkage; at least one of X1 to X4 = (substd.) styrenated phenol residue of formula (II): R2 = 1-6C unsubstd. alkyl gp., halogen-substd. alkyl gp., halogen or H; m = 0 to 2; remaining X1 to X4 = (substd.) phenyl gp. of formula (III): R3 = 1-6C unsubstd. alkyl gp., halogen-substd. alkyl gp., halogen or H.

Also claimed are: (i) a nonflammability-giving agent (B) for synthetic resin, which contains, as essential component, the phosphoric acid ester cpd. (A); and (ii) a nonflammable resin compsn. (C) comprising at least one inflammability-giving agent (B), polystyrene resin.

ADVANTAGE - The phosphoric acid ester cpd. is useful as an agent giving nonflammability to polystyrene resin, ABS resin, polycarbonate resin, polyphenylene ether resin and their blend. The cpd. is well compatible to resin which gives nonflammability without lowering clearance and other resin properties of the resultant nonflammable compsn. of ABS resin, polycarbonate resin and polyphenylene ether resin.

Dwg.0/0

Title Terms: PHOSPHORIC; ACID; ESTER; COMPOUND; AGENT; NON; FLAMMABLE; POLYSTYRENE; RESIN

Derwent Class: A60; E11

International Patent Class (Main): C07F-009/12

International Patent Class (Additional): C08K-005/523; C08L-025/04;

C08L-055/02; C08L-069/00; C08L-071/12; C09K-021/12

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59287

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 9/12		9450-4H	C 0 7 F 9/12	
C 0 8 K 5/523	K C B		C 0 8 K 5/523	K C B
C 0 8 L 25/04			C 0 8 L 25/04	
	L M C		55/02	L M C
69/00	K K M		69/00	K K M

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-227517

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 佐竹 宗一

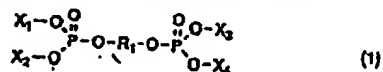
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 リン酸エステル化合物、難燃性付与剤および難燃性樹脂組成物

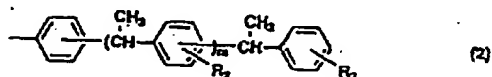
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 樹脂用の難燃性付与剤として有用なリン酸エステル化合物を提供する。

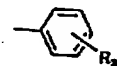
【解決手段】 一般式1の新規リン酸エステル；該化合物を必須成分とする難燃性付与剤；および該難燃性付与剤とポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、またはそれらのブレンド樹脂とからなる難燃性樹脂組成物。



〔R1はエーテル結合を含んでもよいC1～6のアルキレン基；X1～X4のうち1つ以上は一般式2



の(置換)スチレン化フェノールの残基(R2はC1～6の無置換アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲンまたは水素で、同一でも異なってもよい；mは0～2の数)であり、他のX1～X4は一般式3

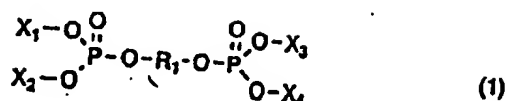


の(置換)フェニル基(R3はC1～6の無置換アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲンまたは水素で、同一でも異なってもよい。)である〕

【特許請求の範囲】

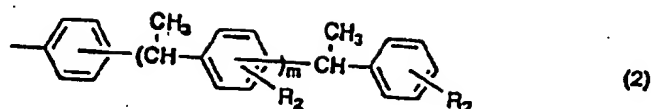
【請求項1】 一般式(1)

【化1】



【式中、R1はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキレン基；X1～X4のうち少なくとも1つは下記化学式(2)

【化2】



で表される構造の(置換)スチレン化フェノールの残基(式中、R2は炭素数1～6の無置換アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい；mは0～2の数)であり、他のX1～X4は下記化学式(3)

【化3】



で表される構造の(置換)フェニル基(式中、R3は炭素数1～6の無置換アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。)である]で示されるリン酸エステル化合物(A)。

【請求項2】 R1がブチレン基である請求項1記載のリン酸エステル化合物。

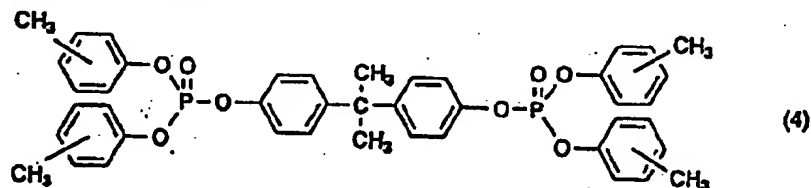
【請求項3】 R2が水素原子である請求項1または2記載の化合物。

【請求項4】 化学式(2)中のmが0である請求項1～3のいずれか記載のリン酸エステル化合物。

【請求項5】 X1とX3がフェニル基である請求項1～4のいずれか記載のリン酸エステル化合物。

【請求項6】 請求項1～5いずれか記載のリン酸エステル化合物(A)を必須成分として含有することを特徴とする合成樹脂用難燃性付与剤(B)。

【請求項7】 請求項6記載の難燃性付与剤(B)と、



【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の合成樹脂用難燃性付与剤は、芳香族を含有する合成樹脂との相溶性が不十分なため、樹脂の透明性の低下、樹脂

ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂とからなることを特徴とする難燃性樹脂組成物(C)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性付与剤として有用な新規リン酸エステル化合物、合成樹脂用難燃性付与剤およびこれを含有させた難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはそれらのブレンド樹脂用の難燃剤として、次に示すような難燃性付与剤が用いられてきた。たとえば、①特開昭62-280255号公報記載のトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ビス(1,3-フェニレンジフェニル)ホスフェートなどの化合物、特開平5-262933号公報および特開平4-227954号公報記載のリン酸トリアルール、リン酸トリアルキル、リン酸アルキルアリアルなどの化合物、②特開平6-228426号公報記載の例えば下記化学式(4)で表される化合物などが挙げられる。また、③ハロゲン含有ビニル樹脂用には、特開昭49-40342号公報記載のリン酸エステル化合物が用いられてきた。

【0003】

【化4】

物性の低下などの問題があった。また、比較的分子量の小さいトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等の場合には難燃性付与剤が時間変化とともに樹脂からしみ出し、難燃性が経日とともに低下するという

欠点があった。

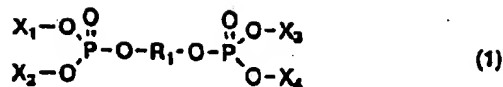
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、相溶性がよく、樹脂物性の低下のない優れた難燃性付与剤を見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち本発明の第1は、一般式(1)

【0007】

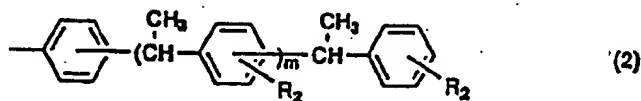
【化5】



【0008】【式中、R1はエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキレン基；X1~X4のうち少なくとも1つは下記化学式(2)

【0009】

【化6】



【0010】で表される構造の(置換)スチレン化フェノールの残基(式中、R2は炭素数1~6の無置換アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい；mは0~2の数)であり、他のX1~X4は下記化学式(3)

【0011】

【化7】



【0012】で表される構造の(置換)フェニル基(式中、R3は炭素数1~6の無置換アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。)である。】で示されるリン酸エステル化合物(A)である。

【0013】本発明の第2は、リン酸エステル化合物(A)を必須成分として含有することを特徴とする合成樹脂用の難燃性付与剤(B)である。

【0014】本発明の第3は、難燃性付与剤(B)と、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂とからなることを特徴とする難燃性樹脂組成物(C)である。

【0015】本発明のリン酸エステル化合物(A)について、より詳細に説明する。一般式(1)において、R1としては、エーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキレン基である。炭素数1~6のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキサメチレン基、ネオペンチリデン基、イソプロピリデン基などの直鎖または分岐アルキレン基が挙げられる。また、エーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキレン基としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの2

価のアルコールの残基が挙げられる。化合物中のリン含量の観点から、R1の式量は小さい方が好ましく、式中の炭素数が1~4の基であるメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。

【0016】化学式(1)において、X1~X4のうち少なくとも1つは化学式(2)で表される構造の(置換)スチレン化フェノールの残基であり、他のX1~X4は上記化学式(3)である。

【0017】化学式(2)においてR2としては、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、1,1-ジクロロエチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、2-クロロプロピル基等が挙げられる。R2は化合物のリン含量の観点から式量の小さい基である方が好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子が好ましい。

【0018】化学式(2)において、mの値は0~2の数である。化合物の樹脂に対する相溶性の観点からはmは大きい方が好ましく、また化合物のリン含量の観点からはmは小さい方が好ましい。相溶性およびリン含量を考慮するとmの値は0または1が好ましい。

【0019】化学式(3)においてR3としては、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、1,1-ジクロロエチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、2-クロロ

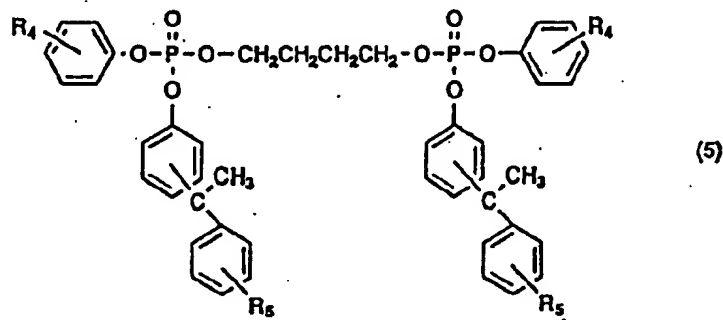
プロピル基が挙げられる。R3は化合物のリン含量の観点から式量の小さい基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子が好ましい。

【0020】本発明のリン酸エステル化合物(A)とし

ては、具体的には化学式(5)、(6)、(7)、(8)で表される次の化合物が挙げられる。

【0021】

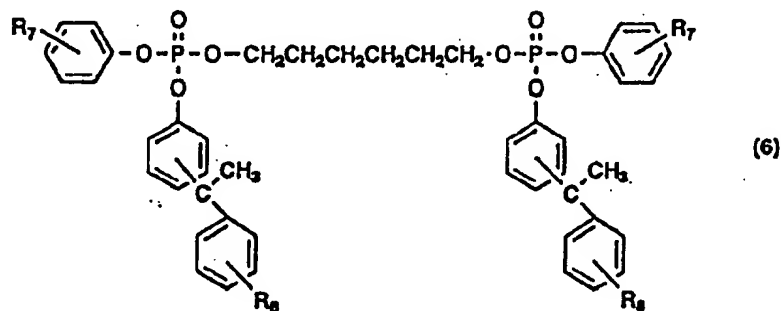
【化8】



【0022】化学式(5)において、R4、R5は例えば、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子、クロロメチル基である。

【0023】

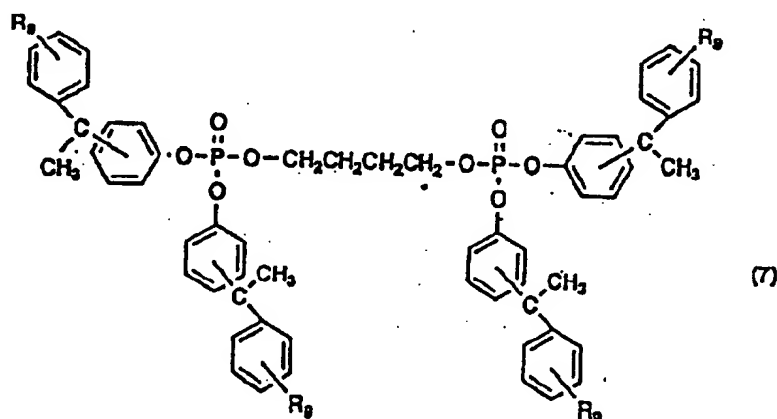
【化9】



【0024】化学式(6)において、R7、R8は例えば、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子、クロロメチル基である。

【0025】

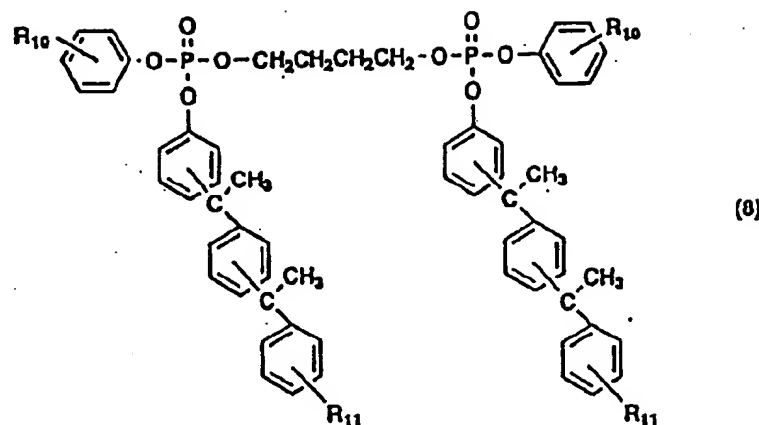
【化10】



【0026】化学式(7)において、R9は例えば、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子、クロロメチル基である。

【0027】

【化11】



【0028】化学式(8)において、R10、R11は例えば、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子、クロロメチル基である。

【0029】本発明のリン酸エステル化合物(A)は、例えば次の2つの製造方法により、製造することができる。

【0030】第1の製造方法を説明する。エーテル基を含んでも良い炭素数1~6の2価のアルコール(これ以後原料(ア)とする)とオキシハロゲン化リンを反応させて中間体(a)を得る。この際、原料(ア)とオキシハロゲン化リンとのモル比は、1:2~1:10、好ましくは1:2~1:4である。反応させる際、原料(ア)とオキシハロゲン化リンはあらかじめ混合しておいてもよく、またどちらかその一方に滴下して反応させても良い。反応温度は0℃~180℃、好ましくは20℃~160℃である。反応時間は1時間~20時間、通常3時間~12時間である。原料(ア)として、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールである。オキ

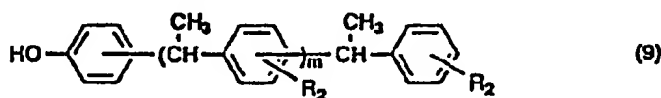
シハロゲン化リンとしては、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン等が挙げられる。反応の際、触媒は必要により公知の触媒、例えば塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等を用いてもよい。

【0031】中間体(a)はそのままつぎの反応に用いてもよいが、未反応のオキシハロゲン化リンを取り除いた方が好ましい。未反応のオキシハロゲン化リンは、通常の減圧蒸留で簡単に取り除くことができる。

【0032】中間体(a)と化学式(9)で示される(置換)スチレン化フェノール類[式中、mは0~2の数、R2は化学式(2)中のR2と同じ基；これ以後原料(イ)とする]と化学式(10)で示されるフェノール類[式中、R3は化学式(3)中のR3と同じ基；これ以後原料(ウ)とする]とを反応させ、本発明のリン酸エステル化合物(A)を得ることができる。原料(イ)は1つの化合物でも、2~4種類の混合物でもよく、また原料(ウ)は1つの化合物でも、2~3種類の混合物でもよく、製造したいリン酸エステル化合物(A)の構造により、選択する必要がある。

【0033】

【化12】



【0034】

【化13】



【0035】原料(イ)はフェノールとスチレン類(スチレン、置換スチレンなど)とを反応させて得ることができる。ここで、スチレン類とは、下記化学式(11)で示される構造のものである。

【0036】

【化14】



【0037】化学式(11)中のR2は、化学式(2)中のR2と同じ基を示し、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、クロロメチル基、1-クロロ

エチル基、2-クロロエチル基、1, 1, -ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、2-クロロプロピル基が挙げられる。R3は化合物のリン含量の観点から式量の小さい基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子が好ましい。置換スチレンとしては、3-メチルスチレン、3-クロロスチレン、4-メチルスチレン、4-クロロスチレン、3-エチルスチレン等が挙げられる。

【0038】フェノールとスチレン類を反応させる際のモル比は、1:1~1:(1+m)である(mは、0~2の数であり、製造したいリン酸エステル化合物の構造により選択する)。フェノールとスチレン類を反応させる際に、フェノールとスチレン類はあらかじめ混合しておいてもよく、一方を他方に滴下して反応させてもよい。反応温度は通常80~140℃、好ましくは80℃~120℃であり、反応時間は2~10時間、通常2~6時間である。反応させる際反応を促進するため触媒を添加してもよい。触媒としては、メタンスルホン酸等のプロトン酸、塩化アルミニウム等のルイス酸を用いることができる。用いる触媒の量は、通常フェノールに対して、0.1~5.0mol%である。

【0039】原料(ウ)は化学式(10)で示されるフェノール類であり、化学式(10)中のR3は化学式(3)中のR3と同じ基を示し、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、ハロゲン原子または水素原子のいずれかで、同一でも異なってもよい。炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、1, 1, -ジクロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、2-クロロプロピル基が挙げられる。R3は化合物のリン含量の観点から式量の小さい基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、塩素原子が好ましい。原料(ウ)としては、フェノール、4-クロロフェノール、4-メチルフェノール(p-クレゾール)、4-エチルフェノール等が挙げられる。

【0040】中間体(a)と原料(イ)と原料(ウ)とを反応させる際には、中間体(a)と[原料(イ)+原料(ウ)の合計量]とのモル比は1:4~1:20である。原料(イ)と原料(ウ)とのモル比は、製造したいリン酸エステルの構造により選択する必要があり、通常、原料(イ):原料(ウ)(モル比)は、4:0、3:1、2:2、1:3である。反応させる際に、中間体(a)と、原料(イ)および原料(ウ)はあらかじめ混合しておいてもよく、また中間体(a)を原料(イ)および原料(ウ)に滴下しても、原料(イ)および原料

(ウ)を中間体(a)に滴下して反応させても良い。反応温度は、0℃~180℃、好ましくは20℃~160℃である。反応時間は、1時間~20時間、通常3時間~12時間である。反応の際、触媒は必要により公知の触媒、例えば塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等を用いてもよい。

【0041】得られたリン酸エステル化合物は、未反応の原料が難燃性を低下させるため、精製して用いた方がよい。精製は、通常の有機合成の手法で行うことができ、例えば次の方法がある。第1の精製方法は、通常の減圧蒸留により、未反応の原料(イ)および原料(ウ)を取り除くことである。減圧蒸留の温度は100℃~250℃、減圧度は2mmHg~400mmHgである。

【0042】第2の精製方法は、通常の水洗またはアルカリ水洗である。得られたリン酸エステル化合物とアルカリ水または水とを十分混合後、静置分液し、有機層からリン酸エステル化合物を得る。分液を促進するため、クロロホルム等の有機溶媒を加えてもよい。有機層を通常の手法で乾燥し、クロロホルム等の有機溶媒を加えた場合は通常の減圧蒸留によりそれを除去し、精製されたリン酸エステル化合物を得る。

【0043】次に第2の製造方法を説明する。第1の製造方法と同様にして、前述の中間体(a)を得る。この中間体(a)とフェノールと原料(ウ)とを反応させ、中間体(b)を得る。原料(ウ)は第1の製造方法中の原料(ウ)と同じ化合物であり、1つの化合物でも、2~3種類の混合物でもよく、製造したいリン酸エステルの構造により、自由に選択することができる。

【0044】中間体(a)とフェノールと原料(ウ)とを反応させる際には、中間体(a)と[フェノール+原料(ウ)の合計量]とのモル比は1:4~1:20である。フェノールと原料(ウ)のモル比は、製造したいリン酸エステルの構造により選択する必要があり、通常、フェノール:原料(ウ)(モル比)は、4:0、3:1、2:2、1:3である。反応させる際に、中間体(a)と、フェノールおよび原料(ウ)はあらかじめ混合しておいてもよく、また中間体(a)をフェノールおよび原料(ウ)に滴下しても、フェノールおよび原料(ウ)を中間体(a)に滴下して反応させても良い。反応温度は、0℃~180℃、好ましくは20℃~160℃である。反応時間は、1時間~20時間、通常3時間~12時間である。反応の際、触媒は必要により公知の触媒、例えば塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等を用いてもよい。

【0045】得られた中間体(b)は、そのままの反応に用いてもよいが、未反応のフェノールおよび原料(ウ)を取り除いた方が好ましい。未反応のフェノールおよび原料(ウ)は、通常の減圧蒸留で簡単に取り除くことができる。

【0046】得られた中間体(b)とスチレン類を反応

させることにより、本発明のリン酸エステル化合物(A)を得ることができる。用いるスチレン類は、第1の製造方法中のスチレン類と同じ意味であり、1種類でも、複数の種類でもよく、製造したいリン酸エステル(A)の構造より選択する。スチレン類としては、スチレン、3-メチルスチレン、3-クロロスチレン、4-メチルスチレン、3-クロロスチレン、3-エチルスチレン等が挙げられる。

【0047】中間体(b)とスチレン類とを反応させる際のモル比は、1:1~1:(4+4m)である(mは、0~2の数であり、製造したいリン酸エステル化合物の構造により選択する)。中間体(b)とスチレン類とを反応させる際に、中間体(b)とスチレン類はあらかじめ混合しておいてもよく、どちらかをどちらかに滴下して反応させてもよい。反応温度は通常80~140℃、好ましくは80℃~120℃であり、反応時間は2~10時間、通常2~6時間である。反応させる際反応を促進するため触媒を添加してもよい。触媒としては、メタンスルホン酸等のプロトン酸、塩化アルミニウム等のルイス酸を用いることができる。用いる触媒の量は、通常中間体(b)に対して、0.1~5.0mol%である。

【0048】得られたリン酸エステル化合物は、未反応の原料が難燃性を低下させるため、精製して用いた方がよく、第1の製造方法と同様に精製することができる。

【0049】本発明の第2として、得られたリン酸エステル化合物(A)を必須成分とし、合成樹脂用の難燃性付与剤(B)を得ることができる。合成樹脂としては通常の合成樹脂に使用して効果が認められるが、芳香環を含有する合成樹脂、例えばポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などに対して顕著な効果が認められる。これらのブレンド樹脂に対しても同様に効果がある。

【0050】本発明の第3として、難燃性付与剤(B)と、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂とから難燃性樹脂組成物(C)を得る。ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などは目的の樹脂の物性により適当な割合でブレンドして用いることができ、それを樹脂(I)とする。樹脂(I)と難燃性付与剤(B)の配合割合は、発明の効果が十分に発揮できる限り、特に限定されるものではないが、難燃性付与剤(B)の配合割合が少なすぎると難燃性が不十分であり、多すぎると樹脂の引張強度、耐熱性などが損なわれる。配合割合としては、樹脂(I)100重量部に対して、難燃性付与剤(B)が通常1~100重量部、好ましくは5~50重量部である。

【0051】本発明の樹脂組成物に本発明の効果を損な

わない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、他の難燃性付与剤、酸化防止剤および紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、顔料、ガラス繊維や炭素繊維等の繊維状補強材、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤などを添加することができる。本発明の樹脂組成物の製造方法は特に限定するものではなく、押出機、加熱ロール、ニーダー等の混練機を用いて混練製造することができる。

【0052】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0053】

【実施例】

実施例1

加熱・攪拌が可能な反応容器に、フェノール188g、触媒としてメタンスルホン酸3.76gを仕込み、攪拌しながら100℃に加熱した。100℃になった時点で、スチレン208.3gを2時間かけて滴下し反応させた。その後、1時間熟成し、室温まで冷却し、スチレン化フェノール396.3gを得た。加熱・攪拌が可能な反応容器に、オキシ塩化リン291.7gを仕込み、攪拌しながら40℃に加熱した。40℃になった時点で、1,4-ブタンジオール57.0gを2時間かけて滴下し、その後4時間熟成した。続いて40℃のまま、反応容器内の圧力を徐々に減圧とし最終的には20mmHgの圧力となるようにして、未反応のオキシ塩化リンを4時間かけて取り除いた。続いて攪拌しながら、フェノール126.5gおよび上で得たスチレン化フェノール266.5gを4時間かけて滴下した。つづいて、徐々に140℃まで加熱し、その温度で4時間熟成した。続いて140℃のまま、反応容器内の圧力を徐々に減圧とし最終的には5mmHgの圧力となるようにして、未反応のフェノールおよびスチレン化フェノールを8時間かけて取り除いた。続いて室温まで冷却した。得られた生成物を400gの水で4回洗浄分液し、有機層をロータリーエバポレータを用いて、脱水し、リン酸エステル化合物(1,4-ビス(フェノキシ-4-(α -フェニルエチル)フェノキシ)ホスフィニルオキシ)-ブタン)419.9gを得た(収率87%;1,4-ブタンジオール換算)。得られたリン酸エステル化合物の¹H-NMRケミカルシフト δ 値(溶媒:CDCl₃)の測定結果、並びに元素分析の測定結果を表1に示す。

¹H-NMR: δ 1.41(m, 4H), 1.66(m, 6H), 2.82(t, 4H), 4.11(q, 1H), 4.42(q, 1H), 6.69~7.37(m, 28H)

【0054】

【表1】

元素分析: (単位; %)

	C	H	O	P
分析値	69.5	5.8	16.6	8.1
計算値	69.3	5.8	16.8	8.1

【0055】実施例2

実施例1において、1, 4-ブタンジオール57.0gのかわりに1, 6-ヘキサジオール74.8gを用いた他は、実施例1と同様にして、リン酸エステル化合物(1, 6-ビス(フェノキシ-4-(α -フェニル-エチル)フェノキシ)ホスフィニルオキシ)-ヘキサン)425.4gを得た(収率85%; 1, 6-ヘキサジオール換算)。得られたリン酸エステル化合物の $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト δ 値(溶媒: CDCl_3)の測定結果、並びに元素分析の測定結果を表2に示す。

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.23(m, 4H), 1.38(m, 4H), 1.66(m, 6H), 2.82(t, 4H), 4.11(q, 1H), 4.42(q, 1H), 6.69~7.37(m, 28H)

【0056】

【表2】

元素分析:

	C	H	O	P
分析値	69.6	6.0	16.6	7.8
計算値	69.8	6.1	16.3	7.8

【0057】実施例3

実施例1において、スチレン208.3gのかわりに3-メチルスチレン236.3gを用いた他は、実施例1と同様にして、3-メチルスチレン化フェノール398.8gを得る。実施例1において、スチレン化フェノール266.5gのかわりに上で得た3-メチルスチレン化フェノール285.3gを用いた他は同様にして、リン酸エステル化合物(1, 4-ビス(フェノキシ-4-(α -(3-メチルフェニル)-エチル)フェノキシ)ホスフィニルオキシ)-ブタン)420.3gを得た(収率84%; 1, 4-ブタンジオール換算)。得られたリン酸エステル化合物の $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト δ 値(溶媒: CDCl_3)の測定結果、並びに元素分析の測定結果を表3に示す。

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.41(m, 4H), 1.66(m, 6H), 2.22(s, 6H), 2.82(t, 4H), 4.11(q, 1H), 4.42(q, 1H), 6.69~7.37(m, 26H)

【0058】

【表3】

元素分析:

	C	H	O	P
分析値	69.7	6.2	16.3	7.8
計算値	69.8	6.2	16.2	7.8

【0059】実施例4

加熱・攪拌が可能な反応容器に、フェノール188g、触媒としてメタンスルホン酸3.76gを仕込み、攪拌しながら100℃に加熱した。100℃になった時点で、スチレン416.6gを2時間かけて滴下し反応させた。その後、1時間熟成し、室温まで冷却し、ジスチレン化フェノール604.6gを得た。加熱・攪拌が可能な反応容器に、オキシ塩化リン291.7gを仕込み、攪拌しながら40℃に加熱した。40℃になった時点で、1, 4-ブタンジオール57.0gを2時間かけて滴下し、その後4時間熟成した。続いて40℃のまま、反応容器内の圧力を徐々に減圧とし最終的には20mmHgの圧力となるようにして、未反応のオキシ塩化リンを4時間かけて取り除いた。続いて攪拌しながら、フェノール126.5gおよび上で得たジスチレン化フェノール406.6gを4時間かけて滴下した。つづいて、徐々に140℃まで加熱し、その温度で4時間熟成した。続いて140℃のまま、反応容器内の圧力を徐々に減圧とし最終的には5mmHgの圧力となるようにして、未反応のフェノールおよびジスチレン化フェノールを8時間かけて取り除いた。続いて室温まで冷却した。得られた生成物を400gの純水で4回洗浄分液し、有機層をロータリーエバポレータを用いて、脱水し、リン酸エステル化合物(1, 4-ビス(フェノキシ-4-(α -(4-(α -フェニル-エチル)フェニル)-エチル)フェノキシ)ホスフィニルオキシ)-ブタン)484.7gを得た(収率83%; 1, 4-ブタンジオール換算)。得られたリン酸エステル化合物の $^1\text{H-NMR}$ ケミカルシフト δ 値(溶媒: CDCl_3)の測定結果、並びに元素分析の測定結果を表4に示す。

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.41(m, 4H), 1.66(m, 12H), 2.82(t, 4H), 4.11(q, 2H), 4.42(q, 2H), 6.69~7.37(m, 36H)

【0060】

【表4】

元素分析：

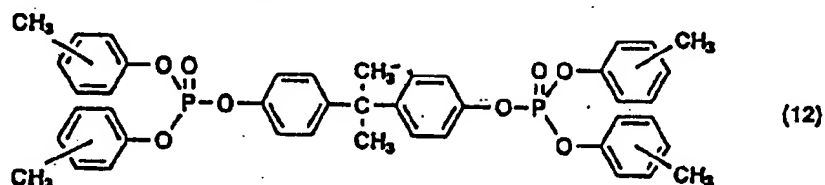
	C	H	O	P
分析値	74.0	6.2	13.5	6.3
計算値	74.2	6.2	13.2	6.4

【0061】実施例5

クロロホルム中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.52であるポリ2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル（以下PPEと略称する）65部とポリスチレン樹脂〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン685〕（以下PSと略称する）35部の樹脂組成物の合計100重量部に対して、実施例1で得られたリン酸エステル化合物20重量部を混合し、シリンダー温度300℃に設定した二軸押出機にて熔融混練しペレットを得た。このペレットを用いて射出成形を行い、試験片を得た。この試験片を用いて、評価した。その結果を表5に示す。

【0062】実施例6

実施例5におけるリン酸エステルを、実施例2で得られ



【0068】

【表5】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
難燃性 (UL94 判定)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
樹脂 透明性 (目視)	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁
引張強度 (kg/cm ²)	440	439	438	432	360	362

難燃性試験（UL94判定）の評価でV-0等級は、一般的な合成樹脂の難燃性として合格であることを示す。

【0069】実施例9

ポリカーボネート樹脂〔住友ノーガダック（株）製：CALIBRE300-6〕50部とABS樹脂〔住友ノーガダック（株）製：クララスチックMTA〕50部の樹脂組成物の合計100重量部に対して、実施例1で得

たリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0063】実施例7

実施例5におけるリン酸エステルを、実施例3で得られたリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0064】実施例8

実施例5におけるリン酸エステルを、実施例4で得られたリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0065】比較例1

実施例5におけるリン酸エステルを、トリフェニルホスフェートに代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0066】比較例2

実施例5におけるリン酸エステルを、下記化学式（12）の化合物〔特開平6-228426号公報記載の方法で製造したもの〕に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表5に示す。

【0067】

【化15】

られたリン酸エステル化合物22重量部を混合し、シリンダー温度240℃に設定した二軸押出機にて熔融混練しペレットを得た。このペレットを用いて射出成形を行い、試験片を得た。この試験片を用いて評価を行った。その結果を表6に示す。

【0070】実施例10

実施例9におけるリン酸エステルを、実施例2で得られ

たリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

【0071】実施例11

実施例9におけるリン酸エステルを、実施例3で得られたリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

【0072】実施例12

実施例9におけるリン酸エステルを、実施例4で得られたリン酸エステル化合物に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

【0073】比較例3

実施例9におけるリン酸エステルを、トリフェニルホスフェートに代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

【0074】比較例4

実施例5におけるリン酸エステルを、上記化学式(12)の化合物〔特開平6-228426号公報記載の方法で製造したもの〕に代えた以外は同様にして評価を行った。その結果を表6に示す。

【0075】

【表6】

	実施例 9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例 3	比較例 4
難燃性 (UL94 判定)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
樹脂 透明性 (目視)	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁
引張強度 (kg/cm ²)	514	512	511	507	450	455

難燃性試験(UL94判定)の評価でV-0等級は、一般的な合成樹脂の難燃性として合格であることを示す。

【0076】

【発明の効果】本発明の新規なリン酸エステル化合物は、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂およびそれらのブレ

ンド樹脂用の難燃性付与剤として非常に有用である。難燃性付与剤として樹脂とブレンドした場合、本発明の化合物は樹脂との相溶性がよく、透明性、樹脂物性を低下させることなく、難燃性を樹脂に付与することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 71/12

C09K 21/12

識別記号

LQM

庁内整理番号

FI

C08L 71/12

C09K 21/12

技術表示箇所

LQM